

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

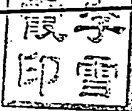
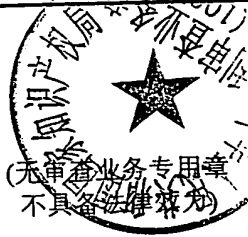
- ① BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

中华人民共和国国家知识产权局

PN030145

邮政编码: 100037 北京市海淀区三里河路甲 11 号中国建材大厦 C 座五层 北京市中咨律师事务所 刘金辉, 林柏楠	 4523 审查员	
--	---	---

申请号: 01815333.X	部门及通知书类型: 4--D	发文日期:
申请人: 昭和电工株式会社		
发明名称: 生产低级脂族羧酸酯的催化剂		

第一次审查意见通知书 (进入国家阶段的 PCT 申请)

1. ☒ 依申请人提出的实审请求, 根据专利法第 35 条第 1 款的规定, 审查员对上述发明专利申请进行实质审查。
☐ 根据专利法第 35 条第 2 款的规定, 国家知识产权局决定自行对上述发明专利申请进行审查。
2. ☒ 申请人要求以其在:

JP	专利局的申请日	2000 年 9 月 7 日	为优先权日,
US	专利局的申请日	2000 年 10 月 10 日	为优先权日,
	专利局的申请日		为优先权日,

3. ☐ 申请人提交的下列修改文件不符合专利法第 33 条的规定, 因而不能接受:
- ☐ 国际初步审查报告附件的中文译文。
 - ☐ 依据专利合作条约第 19 条规定所提交的修改文件的中文译文。
 - ☐ 依据专利合作条约第 28 条或 41 条规定所提交的修改文件。
 - ☐ 依据专利法实施细则第 51 条规定所提交的修改文件。

修改不能被接受的具体理由见通知书正文部分。

4. ☒ 审查是针对原始提交的国际申请的中文译文进行的。
☐ 审查是针对下述申请文件进行的:

说明书 第____页, 按照原始提交的国际申请文件的中文译文;
 第____页, 按照国际初步审查报告附件的中文译文;
 第____页, 按照依据专利合作条约第 28 条或 41 条规定所提交的修改文件;
 第____页, 按照依据专利法实施细则第 51 条规定所提交的修改文件。

权利要求 第____项, 按照原始提交的国际申请文件的中文译文;
 第____项, 按照依据专利合作条约第 19 条规定所提交的修改文件的中文译文。
 第____项, 按照国际初步审查报告附件的中文译文;
 第____项, 按照依据专利合作条约第 28 条或 41 条所提交的修改文件;
 第____项, 按照依据专利法实施细则第 51 条规定所提交的修改文件。

附图 第____页, 按照原始提出的国际申请文件的中文译文;
 第____页, 按照国际初步审查报告附件的中文译文;
 第____页, 按照依据专利合作条约第 28 条或 41 条所提交的修改文件;
 第____页, 按照依据专利法实施细则第 51 条规定所提交的修改文件。

5. ☒ 本通知书引用下述对比文献 (其编号在今后的审查过程中继续沿用):

编号	文件号或名称	公开日期 (或抵触申请的申请日)
1	CN1150585 A	1997 年 05 月 28 日
2		___ 年 ___ 月 ___ 日
3		___ 年 ___ 月 ___ 日
4		___ 年 ___ 月 ___ 日

6. 审查的结论性意见:

☐ 关于说明书:

- ☐ 申请的内容属于专利法第 5 条规定的不授予专利权的范围。
☐ 说明书不符合专利法第 26 条第 3 款的规定。
☐ 说明书的撰写不符合专利法实施细则第 18 条的规定。
☐

☒ 关于权利要求书:

- ☒ 权利要求 1-25 不具备专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。
☐ 权利要求___不具备专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。
☐ 权利要求___不具备专利法第 22 条第 4 款规定的实用性。
☐ 权利要求___不符合专利法第 26 条第 4 款的规定。
☐ 权利要求___不符合专利法第 31 条第 1 款的规定。
☐ 权利要求___不符合专利法实施细则第 13 条第 1 款的规定。
☐ 权利要求___不符合专利法第 9 条的规定。
☒ 权利要求 1, 4, 7-10, 14, 15, 19-25 不符合专利法实施细则第 20 条至第 23 条的规定。
☐

上述结论性意见的具体分析见本通知书的正文部分。

7. 基于上述结论性意见, 审查员认为:

- ☐ 申请人应按照通知书正文部分提出的要求, 对申请文件进行修改。
☐ 申请人应在意见陈述书中论述其专利申请可以被授予专利权的理由, 并对通知书正文部分中指出的不符合规定之处进行修改, 否则将不能授予专利权。
☒ 专利申请中没有可以被授予专利权的实质性内容, 如果申请人没有陈述理由或者陈述理由不充分, 其申请将被驳回。
☐

8. 申请人应注意下述事项:

- (1) 根据专利法第 37 条的规定, 申请人应在收到本通知书之日起的 肆 个月内陈述意见, 如果申请人无正当理由逾期不答复, 其申请将被视为撤回。
(2) 申请人对其申请的修改应符合专利法第 33 条的规定, 修改文本应一式两份, 其格式应符合审查指南的有关规定。
(3) 申请人的意见陈述书和/或修改文本应邮寄或递交给中国专利局受理处, 凡未邮寄或递交给受理处的文件不具备法律效力。
(4) 未经预约, 申请人和/或代理人不得前来中国专利局与审查员举行会晤。

9. 本通知书正文部分共有 2 页, 并附有下列附件:

- ☒ 引用的对比文件的复印件共 1 份 40 页。
☐

第一次审查意见通知书正文

如说明书所述，本申请涉及一种生产低级脂族羧酸酯的催化剂，目的是解决目前杂多酸酯化催化剂存在的初始活性高但下降很快的技术问题。经审查，现提出如下审查意见。

一 新颖性问题

1. 独立权利要求 1 不具备新颖性，不符合专利法第二十二条第二款的规定。

权利要求 1 请求保护一种催化剂，对比文件 1 (CN1150585 A) 公开了一种催化剂，该催化剂是将杂多酸浸渍在载体上形成（具体参见说明书第 3 页第 5 段），并与水及乙酸等低级脂族羧酸进行接触，之后再进行酯化反应（参见说明书第 6 页 C 部分第 4 段），由此可见，对比文件 1 已经公开了该权利要求的全部技术特征，且该对比文件所公开的技术方案与该权利要求所要求保护的技术方案属于同一技术领域，并能产生相同的技术效果，因此该权利要求不具备新颖性。

2. 独立权利要求 4 不具备新颖性，不符合专利法第二十二条第二款的规定。

权利要求 4 请求保护一种制备催化剂的方法，所述的第一步骤和第二步骤都被相同领域的对比文件 1 公开（具体参见说明书第 3 页第 5 段和第 6 页 C 部分第 4 段）。由此可见，该对比文件已经公开了该权利要求的全部技术特征，且该对比文件所公开的技术方案与该权利要求所要求保护的技术方案属于同一技术领域，并能产生相同的技术效果，因此该权利要求不具备新颖性。

3. 独立权利要求 11 不具备新颖性，不符合专利法第二十二条第二款的规定。

权利要求 11 请求保护一种生产低级脂族羧酸酯的方法，对比文件 1 公开了同样的方法（具体参见说明书第 6 页 C 部分第 4 段），该对比文件已经公开了该权利要求的全部技术特征，且该对比文件所公开的技术方案与该权利要求所要求保护的技术方案属于同一技术领域，并能产生相同的技术效果，因此该权利要求不具备新颖性。

4. 权利要求 12 不具备新颖性，不符合专利法第二十二条第二款的规定。

权利要求 12 请求保护一种生产低级脂族羧酸酯的方法，对比文件 1 公开了同样的方法（具体参见说明书第 6 页 C 部分第 4 段），该对比文件已经公开了该权利要求的全部技术特征，且该对比文件所公开的技术方案与该权利要求所要求保护的技术方案属于同一技术领域，并能产生相同的技术效果，因此该权利要求不具备新颖性。

5. 独立权利要求 16 不具备新颖性，不符合专利法第二十二条第二款的规定。

权利要求 16 请求保护一种生产低级脂族羧酸酯的方法，其中的第一～四步骤都被对比文件 1 公开（具体参见说明书第 5～6 页实施例 1），该对比文件已经公开了该权利要求的全部技术特征，且该对比文件所公开的技术方案与该权利要求所要求保护的技术方案属于同一技术领域，并能产生相同的技术效果，因此该权利要求不具备新颖性。

6. 从属权利要求 2、3、5-10、13-15、17-25 分别对其引用的权利要求做了进一步限定，然而所有的附加技术特征均被对比文件 1 一一公开（具体参见权利要求 15、17、18、19、26、27、说明书 2-6 页、实施例 1），因此当它们分别引用的权利要求都不具备新颖性时，这些权利要求相应也不具备专利法第二十二条第二款所规定的新颖性。

二 其他问题

1. 从属权利要求 7-10、14、15、19-25 本身是多项从属权利要求，它们分别引用了在前的多项从属权利要求 6-9、13、14、18-24，因此不符合实施细则第二十三条第二款的规定。

2. 权利要求 1 和 4 中都包含了功能性描述的文字，如“该催化剂在……中使用”、“所述催化剂用于……”，造成所述的权利要求不简明，不符合专利法实施细则第二十条第一款的规定。

基于上述理由，本申请的独立权利要求以及从属权利要求都不具备新颖性，同时说明书中也没有记载其他任何可以授予专利权的实质性内容，因而即使申请人对权利要求进行重新组合和 / 或根据说明书记载的内容作进一步的限定，本申请也不具备被授予专利权的前景。如果申请人不能在本通知书规定的答复期限内提出表明本申请相对于审查员引用的对比文件 1 具有新颖性和创造性的充分理由，本申请将被驳回。

THE PATENT OFFICE OF THE PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA

Address: 6 Xi Tu Cheng Lu, Haidian, Beijing

Post Code: 100088

Applicant:	Showa Denko K. K.	Date of Notification: Day: <u>30</u> Month: <u>01</u> Year: <u>2004</u>
Attorney:	Jinhui LIU	
Application No.:	01815333.X	
Title of the Invention:	Catalyst for producing lower aliphatic carboxylic acid esters	

Notification of the First Office Action (PCT Application in the National Phase)

- ☒ The applicant requested examination as to substance on _____ and examination has been carried out on the above-identified patent application for invention under Article 35(1) of the Patent Law of the People's Republic of China (hereinafter referred to as "the Patent Law").
☐ The Chinese Patent Office has decided to examine the application on its own initiative under Article 35(2) of the Patent Law.
- ☒ The applicant claimed priority/priorities based on the application(s):
 filed in JP on Sept. 7, 2000, filed in US on Oct. 10, 2000,
 filed in _____ on _____, filed in _____ on _____.
- ☐ The following amendments submitted by the applicant are not acceptable under Art. 33 of the Patent Law:
 - ☐ The Chinese translation of the amendments annexed to the IPEA Report.
 - ☐ The Chinese translation of the amendments made under Art. 19 of PCT.
 - ☐ The amendments made under Art. 28 or Art. 41 of PCT.
 - ☐ The amendments made under Rule 51 of the Implementing Regulations of the Patent Law.

Specific reasons why the amendments are not acceptable are set forth in the text portion of this Notification.
- ☒ Examination was directed to the Chinese translation of the International Application as originally filed.
☐ Examination was directed to the application documents as specified below:
 - ☐ Description
 - ☐ Pages _____ of the Chinese translation of the International Application as originally filed.
 - ☐ Pages _____ of the Chinese translation of the amendments annexed to the IPEA Report.
 - ☐ Pages _____ of the amendments made under Art. 28 or Art. 41 of PCT.
 - ☐ Pages _____ of the amendments made under Rule 51 of the Implementing Regulations of the Patent Law.
 - ☐ Claims
 - ☐ The Chinese translation of claims _____ of the International Application as originally filed.
 - ☐ The Chinese translation of claims _____ of the amendments made under Art. 19 of PCT.
 - ☐ The Chinese translation of claims _____ of the amendments annexed to the IPEA Report.
 - ☐ The Chinese translation of claims _____ of the amendments made under Art. 28 or Art. 41 of PCT.
 - ☐ The amendments of the claims _____ made under Rule 51 of the Implementing Regulations of the Patent Law.
 - ☐ Drawings
 - ☐ Pages _____ of the Chinese translation of the International Application as originally filed.
 - ☐ Pages _____ of the Chinese translation of the amendments annexed to the IPEA Report.
 - ☐ Pages _____ of the amendments made under Art. 28 or Art. 41 of PCT.
 - ☐ Pages _____ of the amendments made under Rule 51 of the Implementing Regulations of the Patent Law.
- ☒ Below is/are the reference(s) cited in this Office Action (the reference number(s) will be used throughout the examination procedure):

No.	Number(s) or Title(s) of Reference(s)	Date of Publication (or the filing date of conflicting application)
1	CN1150585A	Date: <u>28</u> Month: <u>05</u> Year: <u>1997</u>
2		Date: __ Month: __ Year: __
3		Date: __ Month: __ Year: __
4		Date: __ Month: __ Year: __
5		Date: __ Month: __ Year: __

6. Conclusions of the Action:

- ☐ On the Specification:
- ☐ The subject matter contained in the application is not patentable under Article 5 of the Patent Law.
 - ☐ The description does not comply with Article 26 paragraph 3 of the Patent Law.
 - ☐ The draft of the description does not comply with Rule 18 of the Implementing Regulations.
- ☒ On the Claims:
- ☐ Claim(s) _____ is/are not patentable under Article 25 of the Patent Law.
 - ☐ Claim(s) _____ does/do not comply with the definition of inventions prescribed by Rule 2 paragraph 1 of the Implementing Regulations.
 - ☒ Claim(s) 1-25 does/do not possess the novelty as required by Article 22 paragraph 2 of the Patent Law.
 - ☐ Claim(s) _____ does/do not possess the inventiveness as required by Article 22 paragraph 3 of the Patent Law.
 - ☐ Claim(s) _____ does/do not possess the practical applicability as required by Article 22 paragraph 4 of the Patent Law.
 - ☐ Claim(s) _____ does/do not comply with Article 26 paragraph 4 of the Patent Law.
 - ☐ Claim(s) _____ does/do not comply with Article 31 paragraph 1 of the Patent Law.
 - ☒ Claim(s) 1, 4, 7-10, 14, 15 and 19-25 does/do not comply with the provisions of Rules 20-23 of the Implementing Regulations.
 - ☐ Claim(s) _____ does/do not comply with Article 9 of the Patent Law.
 - ☐ Claim(s) _____ does/do not comply with the provisions of Rule 12 paragraph 1 of the Implementing Regulations.

The explanations to the above conclusions are set forth in the text portion of this Notification.

7. In view of the conclusions set forth above, the Examiner is of the opinion that:

- ☐ The applicant should make amendments as directed in the text portion of the Notification.
- ☐ The applicant should expound in the response reasons why the application is patentable and make amendments to the application where there are deficiencies as pointed out in the text portion of the Notification, otherwise, the application will not be allowed.
- ☒ The application contains no allowable invention, and therefore, if the applicant fails to submit sufficient reasons to prove that the application does have merits, it will be rejected.

8. The followings should be taken into consideration by the applicant in making the response:

- (1) Under Article 37 of the Patent Law, the applicant should respond to the office action within 4 months counting from the date of receipt of the Notification. If, without any justified reason, the time limit is not met, the application shall be deemed to have been withdrawn.
- (2) Any amendments to the application should be in conformity with the provisions of Article 33 of the Patent Law. Substitution pages should be in duplicate and the format of the substitution should be in conformity with the relevant provision contained in "The Examination Guidelines".
- (3) The response to the Notification and/or revision of the application should be mailed to or handed over to the "Reception Division" of the Patent Office, and documents not mailed or handed over to the Reception Divisions have no legal effect.
- (4) Without an appointment, the applicant and/or his agent shall not interview with the Examiner in the Patent Office.

9. This Notification contains a text portion of 2 pages and the following attachments:

- ☒ 1 cited reference(s), totaling 40 pages. ☐

Examination Dept. _____ Examiner: _____ Seal of the Examination Department

Chinese Patent Application No.01815333.X

ENGLISH TRANSLATION OF FIRST OFFICE ACTION

As described in the specification, the present application relates to a catalyst for use in producing a lower aliphatic carboxylic acid ester, for the purpose of resolving the problem that the activity of current heteropolyacid catalysts decreases largely, though the initial activity is high. Upon examination, the Examiner issued the following comments:

1. Issue about novelty

- 1). Independent claim 1 is unacceptable under Article 22(2) of the Patent Law for lack of novelty. More particularly, claim 1 is directed to a catalyst, and however, Reference 1(CN1150585 A) also discloses a catalyst obtained by impregnating a support with heteropolyacids(cf. Paragraph 5, page 3 in the specification), with the resultant catalyst being contacted with water and lower aliphatic carboxylic acids such as acetic acid and the like and then the esterification being carried out(cf. Paragraph 4 under C, page 6 in the specification). It can be seen that Reference 1 has disclosed all the technical features in claim 1, and meanwhile the technical solutions in Reference 1 and that of this claim belong to the same technical field and bring about the same technical effects. Therefore, this claim possesses no novelty.
- 2). Independent claim 4 is unacceptable under Article 22(2) of the Patent Law. More particularly, claim 4 is directed to a process for producing a catalyst, wherein said first and second steps have been disclosed in Reference 1(cf. Paragraph 5, page 3 and Paragraph 4 under C, page 6 in the specification). That is to say, Reference 1 has disclosed all the technical features in claim 4, and meanwhile the technical solutions in Reference 1 and that of this claim belong to the same technical field and bring about the same technical effects. Therefore, this claim possesses no novelty.
- 3). Independent claim 11 is unacceptable under Article 22(2) of the Patent Law. More particularly, claim 11 is directed to a process for producing a lower aliphatic carboxylic acid ester, and however, Reference 1 has disclosed a same process(cf. Paragraph 4 under C, page 6 in the specification). That is to say, Reference 1 has disclosed all the technical features in claim 11, and meanwhile the technical solutions in Reference 1 and that of this claim belong to the same technical field and bring about the same technical effects. Therefore, this claim possesses no novelty.
- 4). Claim 12 is unacceptable under Article 22(2) of the Patent Law. More particularly, claim 12 is directed to a process for producing a lower aliphatic carboxylic acid ester, and however, Reference 1 has disclosed a same process(cf. Paragraph 4 under C, page 6 in the specification). That is to say, Reference 1 has disclosed all the technical features in claim 12, and meanwhile the technical solutions in Reference 1 and that of this claim belong to the same technical field and bring about the same technical effects. Therefore, this claim possesses no novelty.

- 5). Independent claim 16 is unacceptable under Article 22(2) of the Patent Law. More particularly, claim 16 is directed to a process for producing a lower aliphatic carboxylic acid ester, wherein the first to forth steps have been disclosed in Reference 1(cf. Example 2, pages 5-6 in the specification). That is to say, Reference 1 has disclosed all the technical features in claim 16, and meanwhile the technical solutions in Reference 1 and that of this claim belong to the same technical field and bring about the same technical effects. Therefore, this claim possesses no novelty.
- 6). Dependent claims 2, 3, 5-10,13-15 and 17-25 further limit the claims, to which they refer, and however, the additional technical features have all been disclosed by Reference 1(cf. claims 15, 17, 18, 19, 26, 27, pages 2-6 and Example 1 in the specification). Since the independent claims, to which they refer, possess no novelty, these claims are correspondingly unacceptable under Article 22(2) of the Patent Law for lack of novelty.
2. The others
 - 1). Claims 7-10, 14, 15 and 19-25 are multiple dependent *per se*, and however refer to preceding multiple dependent claims 6-9, 13, 14 and 18-24, thus these claims are unacceptable under Rule 23(2) of the Implementing Regulations of the Patent Law.
 - 2). The expressions "which is used in" and "for use in" in claims 1 and 4 are function-oriented, which render them not concise, and thus these claims are unacceptable under Rule 20(1) of the Implementing Regulations of the Patent Law.

Based upon the above-mentioned comments, all the independent and dependent claims in this application cannot be considered as novel, and meanwhile the specification contains no patentable inventions. Therefore, the present application cannot be granted prospectively, even if the applicant rearranges and/or further limits the claims according to the disclosures contained in the specification. The present application will finally be rejected, unless the applicant can expound reasons why the present application is patentable.

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C07C 67/04

B01J 27/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96112172.6

[43]公开日 1997年5月28日

[11] 公开号 CN 1150585A

[22]申请日 96.8.2

[30]优先权

[32]95.8.2 [33]GB[31]9515813.5

[32]96.2.22 [33]GB[31]9603770.0

[32]96.6.25 [33]GB[31]9613227.9

[71]申请人 英国石油化学品有限公司

地址 英国英格兰伦敦

[72]发明人 M·P·阿特金斯 B·沙马

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张元忠

权利要求书 3 页 说明书 36 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 酯合成

[57]摘要

本发明涉及一种制备低级脂族酯的方法,所述方法包括在杂多酸催化剂存在下,低级烯烃与饱和低级脂族单羧酸在汽相中反应,其特征在于在反应中在反应混合物中加入以烯烃、脂族单羧酸和水的总量计,为1—10摩尔%的水,水的存在增加了所需酯的产率。反应混合物中也可以含有二醚,使副产物变得最少。本方法特别适于在水存在下由乙烯和乙酸生产乙酸乙酯。

权 利 要 求 书

1. 一种制备低级脂族酯的方法，所述方法包括在杂多酸催化剂存在下，低级烯烃与饱和低级脂族单羧酸在汽相中反应，其特征在于在反应过程中在反应混合物中加入以烯烃、脂族单羧酸和水的总量计为1-10摩尔%的水。
2. 根据权利要求1所述的方法，其中以烯烃、脂族单羧酸和水总量计，加入水量为1-7摩尔%。
3. 根据权利要求1或2所述的方法，其中以烯烃、脂族单羧酸和水总量计，加入水量为1-5摩尔%。
4. 根据上述任一项权利要求所述的方法，其中杂多酸催化剂载于挤出物或丸状形式的硅载体上。
5. 根据权利要求4所述的方法，其中硅载体由无定形、无孔合成二氧化硅制成。
6. 根据权利要求4或5所述方法，其中硅载体由通过火焰水解 SiCl_4 得到的发烟二氧化硅制成。
7. 根据权利要求4-6任意一项所述方法，其中硅载体是通过挤压AEROSIL[®] 200 (both ex Degussa) 制成的Support 350。
8. 根据权利要求4-7任意一项所述的方法，其中二氧化硅载体是具有平均粒直径2-10mm，孔体积0.3-1.2ml/g，抗压强度至少2kg 力和堆积密度至少380g/l的丸状或颗粒或小球。
9. 根据权利要求4-8任意一项所述的方法，其中硅载体至少有99% W/W 的纯度。
10. 根据权利要求4所述方法，其中硅载体是丸状二氧化硅载体，其平均堆积密度约为0.39g/ml，平均孔体积约为1.15ml/g和平均粒度约为0.1-3.5mm。
11. 根据权利要求10所述的方法，其中丸状二氧化硅载体直接使用或经压碎至平均粒度为0.5-2mm，以载带杂多酸催化剂。
12. 根据前面所述权利要求的任何一项所述方法，其中用来制备酯化催化剂的杂多酸选自游离酸和其配位型的盐，其中的阴离子是高分子量本体配位体，含联结着2-18个氧的多价金属外围原子，其以对称方式包围着选自元素周期表

中I-VIII族的中心原子。其中外围原子是铜、钨、钼、铌和钽中

价磷、砷、钒、锑离子；六价砷离子，和七价砷酸根离子。

15. 根据前述权利要求中任意一项所述方法, 其中杂多酸包括以下化合物中至少一种:

$$\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{XH}_2\text{O}$$
$$\text{H}_3[\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{XH}_2\text{O}$$
$$\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{XH}_2\text{O}$$
$$\text{H}_4[\text{SiMO}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{XH}_2\text{O}$$
$$\text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot \text{XH}_2\text{O}$$
$$\text{Na}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{XH}_2\text{O}$$
$$(\text{NH}_4)_6[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}] \cdot \text{XH}_2\text{O}$$
$$\text{Na}_4[\text{NiW}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot \text{XH}_2\text{O}$$
$$(\text{NH}_4) [\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{36}] \cdot \text{XH}_2\text{O}$$
$$\text{CS}_3\text{H}[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{XH}_2\text{O}$$
$$\text{K}_5[\text{PMoV}_2\text{O}_{40}] \cdot \text{XH}_2\text{O}$$

17. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其中所用的烯烃反应物是
乙烯、丙烯或其混合物。

18. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法, 其中饱和的低级脂族单羧酸反应物是C1-C4的羧酸。

19. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其中脂族单羧酸反应物是

乙酸。

20. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其中相对于脂族单羧酸反应物，反应混合物中有摩尔过量的烯烃反应物。

21. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其中反应混合物中烯烃与低级羧酸的摩尔比为1:1至15:1。

22. 根据权利要求18所述的方法，其中反应混合物中烯烃与低级羧酸的摩尔比为10:1至14:1。

23. 根据前述权利要求中的任意一项所述的方法，其中反应在高于反应器所含反应物酸、任何就地形成的醇、产物酯和水的露点的汽相中进行。

24. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其中载带的杂多酸催化剂可以填料塔的形式作为固定床使用。

25. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其中杂多酸可以通过加磷酸或其它无机酸进一步改性。

26. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其中反应物烯烃和酸的蒸汽以GHSV为100-5000/小时通过催化剂。

27. 根据前述权利要求中任意一项所述的方法，其中酯化反应在温度150-200°C和反应压力至少400KPa下进行。

28. 根据权利要求中任意一项所述方法，其中在反应混合物中加入的二醚共同进料中二醚的量，以反应混合物所含烯烃、脂族羧酸、水和二醚总量计，为1-6摩尔%。

29. 根据权利要求28所述方法，其中二醚相当于在反应中由反应物烯烃就地形成的副产物二醚，其被回收和再循环到反应混合物中。

30. 根据权利要求28或29所述方法，其中二醚是二乙基醚。

31. 根据权利要求28或29所述方法，其中二醚是不对称醚。

说明书

酯 合 成

本发明涉及在酸催化剂存在下通过烯烃与低级羧酸反应合成酯的方法。

烯烃可以与低脂族羧酸反应形成相应的酯是公知的。在GB-A-1259390中描述了一种这样的方法，其中烯类不饱和化合物与含羧酸和含钼或钨的游离杂多酸的液体介质接触。该方法是均相法，其中杂多酸催化剂是非载带的。另一个制备酯的方法在JP-A-05294894中描述，其中低级脂肪酸被低级烯烃酯化，形成低级脂肪酸酯。在该文件中，酯化反应在由载于载体上的至少一种金属，例如Li，Cu，Mg或K的杂多酸盐组成的催化剂存在下进行。其中所用的杂多酸是磷钨酸，所述载体是二氧化硅。

现已发现，通过在反应混合物中共同加入水可以明显改进该方法的效果。

因此，本发明是一种制备低级脂族酯的方法，所述方法包括在杂多酸催化剂存在下，低级烯烃和饱和低级脂族单羧酸在汽相中反应，其特征在于，在反应过程中，在反应混合物中加入以烯烃，脂族单羧酸和水总量计为1-10mol%的水。

本发明的一个特征是水作为反应混合物的一个组分加入。令人惊奇的是，发现基于全部进料，水在反应混合物中的存在量为1-10摩尔%，优选1-7摩尔%，更优选1-5摩尔%，提高了催化剂的程定性，因而提高了本方法的效果。此外，水的存在还减小了对生成不想要的副产物，如齐聚物和其它未知物，包括二乙醚和乙醇的选择性。

此外还发现在反应混合物中加入一定量的二醚如二乙醚作为共同进料也能减少不想要的副产物的形成。二醚的共同加入量以包括烯烃、脂族羧酸、水和二乙醚的反应混合物总量计为1-6摩尔%，优选为1-3摩尔%。该二醚共同进料可以是由反应物烯烃经反应生成的副产物二醚。当所用的是烯烃的混合物时，例如乙烯和丙烯的混合物，二醚也可以是不对称二醚。因此共同进料二醚可以是反应的副产物，该副产物被循环到反应混合物中。

这里和全文中所用术语“杂多酸”的意思包括游离酸。因此用于制备本发明酯化催化剂的杂多酸还包括游离酸和其配位型的盐，其中阴离子是高分

子量本体配位体。特别是，该阴离子是联结着2-18个氧的多价金属原子，其称为外围原子。这些外围原子以对称方式包围着一个或多个中心原子。这些外围原子通常是一个或多个钼、钨、钒、铌、钽和其它金属。中心原子通常是硅或磷，但可以包括元素周期表中I-VIII族的任何一个原子。这些原子包括，例如二价铜离子；二价铍、锌、钴或镍离子；三价硼、铝、镓、铁、铈、砷、锑、磷、铋、铬或铈离子；四价硅、锗、锡、钛、锆、钒、硫、碲、锰、镍、铂、钽、铪、铈离子和其它稀土离子；五价磷、砷、钒、铋离子；六价碲、镍、铂、钽、铪、铈离子和其它稀土离子；五价磷、砷、钒、铋离子；六价碲、镍、铂、钽、铪、铈离子和其它稀土离子；五价磷、砷、钒、铋离子；六价碲、镍、铂、钽、铪、铈离子和其它稀土离子。这些杂多酸还叫作“多氧合阴离子(polyoxoanions)”、“多氧金属盐(polyoxometallates)”或“金属氧化物簇”。一些已知阴离子的结构用这一领域最早研究者命名，如Keggin结构、Wells-Dawson结构和Anderson-Evans-Perloff结构。

杂多酸通常是高分子量的，例如为700-8500，并且含有二聚配合物。它们在极性溶剂中如水或其它氧饱和的溶剂中有相对较高的溶解度特别是如果它们是游离酸和一些盐时，其溶解度可通过选择适当的抗衡离子控制。可用于本发明作催化剂的杂多酸的具体例子包括：

12-钨磷酸	$H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot XH_2O$
12-钼磷酸	$H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot XH_2O$
12-钨硅酸	$H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot XH_2O$
12-钼硅酸	$H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot XH_2O$
钨磷酸钾	$K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot XH_2O$
钼磷酸钠	$Na_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot XH_2O$
钼二磷酸铵	$(NH_4)_6[P_2Mo_{18}O_{62}] \cdot XH_2O$
钨钼酸钠	$Na_4[NiW_6O_{24}H_6] \cdot XH_2O$
钼二钴酸铵	$(NH_4)[Co_2Mo_{10}O_{36}] \cdot XH_2O$
钨硅酸氢铯	$CS_3H[SiW_{12}O_{40}] \cdot XH_2O$
钼二钒磷酸钾	$K_5[PMoV_2O_{40}] \cdot XH_2O$

杂多酸催化剂无论以游离酸或其盐形式使用时适于载带，优选载于硅载体上。合适的硅载体为压出物或丸状。

所用的硅载体特别优选从无定形的、无孔合成二氧化硅特别是发烟二氧化硅如由火焰水解 SiCl_4 得到的产物制得。这种硅载体的具体例子包括由 AEROSIL[®] 200 (both ex Degussa) 压丸制成的 Support 350。该压丸方法可通过美国专利 US 5,086,031 (见实施例) 描述的方法完成, 列为本文参考文献。该压丸或挤出方法不包括任何蒸汽处理步骤和载体的多孔结构是在无孔二氧化硅压丸或挤出步骤中形成的空隙。二氧化硅载体的合适形式为具有平均粒径 2 至 10mm, 优选 4 至 6mm 的小丸或颗粒或小球。合适的硅载体孔体积为 0.3-1.2ml/g, 优选 0.6-1.0ml/g。载体应具有至少 2kg 力的抗碎强度, 合适地为至少 5kg 力, 优选 6kg 和更优选至少 7kg。所引用的抗碎强度是在 CHATTILLON 测试器上每 50 颗粒/小球测定的平均值, 所述测试器是用来测定在平行板之间压碎小球所需的最小力。载体的堆积密度应至少为 380g/l, 优选至少为 440g/l。

载体应具有平均孔半径(在使用前)为 10 至 500Å, 优选的平均孔半径为 30 至 100Å。

为达到最好效果, 硅载体最好不含对体系催化活性产生不利影响的外来金属元素。硅载体应至少有 99%w/w 的纯度, 即杂质低于 1%w/w, 优选低于 0.6%w/w, 和更优选低于 0.30%w/w。

其它丸状二氧化硅为 Grace 57 和 1371 级二氧化硅。特别是, Grace 二氧化硅 No. 1371 具有平均堆积密度约 0.39g/ml、平均孔体积约 1.15ml/g 和平均粒度约 0.1-3.5mm。这些丸状物可直接使用或经压碎到平均粒度 0.5-2mm 并在用作杂多酸催化剂载体前过筛。

浸渍的载体的制备是将杂多酸, 优选钨硅酸, 溶解于如蒸馏水中, 然后将载体加到形成的水溶液中。载体应在该酸溶液中浸数小时, 定期进行手工搅拌, 此后用 Buchner 漏斗过滤以除去过量的酸。

由此形成的湿催化剂应置于于烘箱中干燥数小时, 此后让其在干燥器中冷却到室温。从干燥的催化剂重量, 所用载体的重量和通过前者减去后者得出在载体上的酸的重量, 可确定催化剂的装载量(g/l)。

另外, 载体可用上述的湿润技术用催化剂浸渍并同时在旋转蒸发器中干燥。

该载体催化剂(以重量计)随后可以用于酯化方法。以杂多酸和载体的总重量计, 用于酯化反应而沉积/浸渍在载体上的杂多酸的量为 10-60wt%, 优选

30-50wt%。

在酯化反应中，适用的烯烃反应剂为乙烯、丙烯或其混合物。当使用烯烃混合物时，形成的产物不可避免的是酯混合物。所用的烯烃反应物可以是石油加工产品或含某些烃混合物的化学纯烯烃。

饱和低级脂族单羧酸反应物合适地为C1-C4羧酸，并优选乙酸。

相对于脂族单羧酸反应物，反应混合物最好含过量的烯烃反应物。因此在反应混合物中烯烃与低级羧酸的摩尔比为1:1至15:1，优选10:1至14:1。

反应在高于上述的反应器所含有的反应物酸、就地形成的任何醇、产物酯和水的露点条件下于汽相中进行。以烯烃、羧酸和水的总量计，水量为1-10mole%，合适地为1-7mole%，优选1-5mole%。露点是所给样品气体在空气中冷凝的温度。任何气体样品的露点取决于它的组成。载体杂多酸催化剂适于用于固定床，其可以是填料塔的形式。反应物烯烃和酸蒸汽适当地以GHSV为100-5000/小时，优选300-2000/小时通过催化剂。

酯化反应应在温度150-200°C、反应压力至少为400KPa下进行，压力优选500-3000KPa，其取决于烯烃与酸的摩尔比以及所用水的量。

加到反应混合物中的水应为蒸汽并能与方法中的酯和醇形成混合物。通过精馏回收反应产物。当酯生成时，不管是单一或酯混合物，其可以相对高的产率和纯度水解成相应的醇或醇混合物。通过使用该技术，从烯烃生产醇方法的效果比传统烯烃水合生产醇的方法有明显的改进。

本发明将参考以下实施例和对比试验被进一步说明。

实施例

在所有实施例中，所采用的反应条件和得到的结果被列在表中。在这些表中，使用了以下的缩写：

HOS

Bed (T/M/B)

HAC

C₂H₄

H₂O

操作时间

床(顶部/中部/底部)

乙酸

乙烯

水

EtAc

EtoH

DEE

GHSV

g/Lcat/h

STP

STY

乙酸乙酯

乙醇

二乙醚

气时空速

每升催化剂每小时克

标准温度和压力

时空产率

实施例1

A. 催化剂制备

催化剂1:

二氧化硅颗粒 (Grace 1371级, $530\text{m}^2/\text{g}$, 堆积密度 $0.39\text{g}/\text{ml}$, 孔体积 $1.15\text{ml}/\text{g}$, 约1-3mm, 70g, ex WR Grace) 在溶于250ml蒸馏水中的硅钨酸 [$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$] (65.53g , ex Japan New Metals) 溶液中浸渍24小时, 并间歇地搅动, 以便在二氧化硅载体上浸渍硅磷酸催化剂。在此期间, 过量的催化剂溶液被离心析和滤出。生成的催化剂浸渍的载体于 120°C 在流动的氮气中干燥过夜。如此形成的载体催化剂在干燥器中冷却和再称重。形成的载体催化剂的杂多酸催化剂负载量为 $92\text{g}/\text{L}$ 。

催化剂2:

二氧化硅颗粒 (Grace 57级, 表面积 $510\text{m}^2/\text{g}$, 堆积密度 $0.649\text{g}/\text{ml}$, 孔体积 $1.0267\text{ml}/\text{g}$, 约5-8mm, 57.7g , ex WR Grace) 在12-钨硅酸 [$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$] (ex Johnson Matthey, 69.4g 溶于200ml蒸馏水) 溶液中浸渍24小时, 间歇地搅拌, 以使用催化剂浸渍载体。此后过量的硅钨酸催化剂溶液经离心析和过滤除去。形成的催化剂浸渍的载体于 120°C 和流动氮气下干燥过夜。由此形成的干燥的载体催化剂在干燥器中冷却并且杂多酸催化剂的负载量为 $190\text{g}/\text{L}$ 。

催化剂3:

重复以上制备催化剂2的方法, 发现具有的杂多酸催化剂负载量为 $192\text{g}/\text{L}$ 。

B. 催化剂的成形:

所有以上生产的催化剂经破碎和过筛以得到需要的粒径, 以便装载在酯化反应器中。

C. 催化剂测试:

所用反应器为三段式Severn-Sciences反应器, 用Hastelloy C-276制造, 能承受达到300°C和15000KPa (150巴)压力的冰醋酸(长度650mm, 外直径22mm, 内直径16mm)。沿着反应器内壁有一温度计套管(外径5mm)和在两端有1.77cm外径的Swagelock VCR接头。在被控制和进入质量流量控制器前, 乙烯和氮气从钢瓶中以1000KPa (10巴)放出并经Haskel增压压缩机压缩到5000-12000KPa (50-120巴)。液体进料系统有一个保持在10KPa-80KPa (0.1-0.8巴) 氮气层中的2dm³的储存罐。

在装入收集器前, 用冷却夹套将产物气流冷凝成液体。大部分液体产物在室温收集。

预热区位于催化剂床的上游。预热区与催化剂床之间用玻璃毛塞分开。另外一个玻璃毛塞子用于催化剂床的下游以减小死体积和有助于使催化剂床保持在反应器中部。

反应是通过将反应器用氮气加压到1000KPa (10巴)开始的, 建立起需要的流速(其与后面烯烃的进料速度相同), 然后在1小时内将反应器温度升至需要的操作条件(170°C或180°C)。(以所需的流速打开用于乙酸/水混合物的液体泵, 通常2-3小时后) 烯烃从收集罐以液流射入反应器。调整流量到需要的进料摩尔比和GHSV。以一定的间隔收集反应器流出物。液体产物被排放出来, 称重然后用GC分析。气流在液体收集点的下游取样并用GC分析。在测验期间所有出来的气体用湿气计测量。

以上的方法/催化剂用来用乙酸酯化乙烯。所用催化剂1-3的相对量, 和其进行酯化反应的床的大小和长度如下:

参数	催化剂 1	催化剂 2	催化剂 3
体积 (cm ³)	25	25	25
重量 (g)	11.3 (11.4*)	12	12
粒度 (mm)	1-2 (0.5-1*)	0.5-1	0.5-1
床长度	8.75 (14*)	14	14

* 催化剂1的参数用于表2操作

表 1

操作条件: (在进料中加水, 1摩尔%) 使用催化剂1

参数	操作 1	操作 2	操作3*
HOS	17-20	42-45	70-73 (21-24)
温度(°C) 使用的床 (T/M/B)	170 173/-/170	170 172.5/-169.5	170 170/-168
压力 (KPa)	1000	1000	1000
总进料 GHSV/h (② STP)	980	980	974
C ₂ H ₄ GHSV/h	905	905	905
HAC GHSV/h	66	66	69
H ₂ O GHSV/h	9	9	9
C ₂ H ₄ (g/Lcat/h)	1131	1131	1131
HAC (g/Lcat/h)	177	177	185
H ₂ O (g/Lcat/h)	8	8	0
进料接触时间 [1/GHSV] (秒)	4	4	4
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O mole% 比	92.3/6.7/1.0	92.3/6.7/1.0	92.9/7.2/0
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O wt% 比	85.9/13.5/0.6	85.9/13.5/0.6	85.9/14.1/0
C ₂ H ₄ /HAC 摩尔比	13.7	13.7	13.1

* 在该对比试验中不加水(不根据本发明)

产品分析 (表1续)

产品/分析	操作1	操作2	操作3*
HAC 转化率	66	64	27
产品选择性 (wt%)			
EtAc	97.3	97.8	91.6
EtOH	0.4	0.3	0.1
DEE	1.8	1.3	0.0
乙醛	0.0	0.0	0.0
齐聚物	0.3	0.6	1.4
其它	0.1	0.04	6.8
EtAc 产率	95	59	25
EtAc STY (g/Lcat/h)	180	160	44
碳平衡 (mol%)	104	105	100
氧平衡 (mol%)	95	102	81
质量平衡	103	105	99
回收水 (%)	69	73	-

* 不使用水, 这是一个对比试验. (不根据本发明)

表2

操作条件: (在进料中加水, 1摩尔%) 使用催化剂上

参数	操作 4	操作 5	操作6	操作 7
HOS	19-22	44-77	68, 75-71, 75	91-94
温度(°C)	180	170	170	170
使用的床 (T/M/B)	181.5/186/182.5	181.5/185/183	181.3/184.5/181.2	181.4/184/181.1
压力(KPa)	1000	1000	1000	1000
总进料 GHSV/h (α STP)	980	980	990	980
C ₂ H ₄ GHSV/h	905	905	905	905
HAC GHSV/h	66	66	69	66
H ₂ O GHSV/h	9	9	9	9
C ₂ H ₄ (g/Lcat/h)	1131	1131	1131	1131
HAC (g/Lcat/h)	177	177	177	177
H ₂ O (g/Lcat/h)	8	8	8	8
进料接触时间 [1/GHSV] (秒)	4	4	4	4
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O 摩尔% 比	92.3/6.7/1.0	92.3/6.7/1.0	92.3/6.7/1.0	92.3/6.7/1.0
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O wt% 比	86/13.40/0.6	86/13.4/0.6	86/13.4/0.6	86/13.4/0.6
C ₂ H ₄ /HAC 摩尔比	13.7	13.7	13.7	13.7

产品分析 (表2续)

产品/分析	操作4	操作5	操作6	操作7
乙烯转化率(%)	5.3	3.9	4.1	6.0
HAC(转化率)	71	64	60	54
产物选择性(wt%)				
EtAc	95.9	97.2	97.8	98.1
EtOH	0.7	0.6	0.5	0.6
DEE	2.3	1.8	1.3	1.0
乙醛	0.0	0.0	0.0	0.0
齐聚物	0.8	0.3	0.3	0.2
其它	0.3	0.1	0.0	0.0
EtAc产率	68	63	59	53
EtAc STY (g/Lcat/h)	194	183	164	148
碳平衡(mol%)	100	199	100	97
氧平衡(mol%)	93	89	93	88
质量平衡	100	99	99	96
回收水(%)	53	56	62	65

表 3

操作条件: (在进料中加水, 1摩尔%) 使用催化剂2

参数	操作 8	操作 9	操作10
HOS	179.5/189/182.8	38.5-41.5	62.5-65.5
温度(°C) 使用的床 (T/M/B)	180 17.5/189/182.8	170 179.6/187.5/182.9	170 179.4/186.5/182.8
压力(KPa)	1000	1000	1000
总进料 GHSV/h (α STP)	981	981	981
C ₂ H ₄ GHSV/h	905	905	905
HAC GHSV/h	66	66	66
H ₂ O GHSV/h	10	10	10
C ₂ H ₄ (g/Lcat/h)	1131	1131	1131
HAC (g/Lcat/h)	177	177	177
H ₂ O (g/Lcat/h)	8	8	8
进料接触时间 [1/GHSV] (秒)	4	4	4
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O mole% 比	92.3/6.7/1.0	92.3/6.7/1.0	92.3/6.7/1.0
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O wt% 比	85.9/13.5/0.6	85.9/13.5/0.6	85.9/13.5/0.6
C ₂ H ₄ /HAC 摩尔比	13.7	13.7	13.7

产品分析 (表3续)

产品/分析	操作8	操作9	操作10
乙烯转化率	7.3	3.9	3.3
HAC转化率	81	77	75
产品选择性 (wt%)			
EtAc	92.7	95.2	96.0
EtOH	0.8	0.7	0.7
DEE	3.8	2.8	2.2
乙醛	0.0	0.0	0.0
齐聚物	1.6	0.9	0.8
其它	1.1	0.5	0.3
EtAc产率	75	73	72
EtAc STY (g/Lcat/h)	213	211	201
碳平衡 (mol%)	100	102	103
氧平衡 (mol%)	99	96	98
质量平衡	100	102	103
回收水 (%)	45	43	51

表

4

操作条件: (在进料中加水, 5摩尔%) 使用催化剂2

参数	操作 11	操作12	操作 13
HOS	90.5-95.5	134.5-137.5	158.5-161.5
温度 (°C) 使用的床 (T/M/B)	180 179.3/188.5/182.4	180 179.6/188.5/183.4	180 179.5/188.5/183.4
压力 (KPa)	1000	1000	1000
总进料 GHSV/h (α STP)	975	975	975
C ₂ H ₄ GHSV/h	866	866	866
HAC GHSV/h	61	61	61
H ₂ O GHSV/h	48	48	48
C ₂ H ₄ (g/Lcat/h)	1083	1083	1083
HAC (g/Lcat/h)	164	164	164
H ₂ O (g/Lcat/h)	38	38	38
进料接触时间 [1/GHSV] (秒)	4	4	4
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O mole%	88.8/6.3/4.9	88.8/6.3/4.9	88.8/6.3/4.9
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O wt% 比	84.2/12.8/3	84.2/12.8/3	84.2/12.8/3
C ₂ H ₄ /HAC 摩尔比	14.2	14.2	14.2

产品分析 (表4续)

产品/分析	操作11	操作12	操作13
乙烯转化率	4.4	4.0	4.3
HAC转化率	68	72	72
产品选择性 (wt%)			
EtAc	85.2	82.9	82.0
EtOH	3.7	3.7	3.9
DEE	10.5	13.0	13.6
乙醛	0.0	0.0	0.0
齐聚物	0.6	0.4	0.5
其它	0.01	0.02	0.07
EtAc 产率	58	60	59
EtAc STY (g/Lcat/h)	203	215	210
碳平衡 (mol%)	102	103	103
氧平衡 (mol%)	87	87	89
质量平衡	101	102	102
回收水 (%)	43	39	42

表 5

操作条件: (在进料中加水, 5摩尔%) 使用催化剂3

参数	操作 14	操作15	操作16
HOS	16-19	40-43	112.5-115.5
温度 (°C) 使用的床 (T/M/B)	180 179.1/191/183.2	180 179.1/190.5/183.5	180 179.2/190/183.8
压力 (KPa)	1000	1000	1000
总进料 GHSV/h (@ STP)	980	980	980
C ₂ H ₄ GHSV/h	866	866	866
HAC GHSV/h	64	64	64
H ₂ O GHSV/h	50	50	50
C ₂ H ₄ (g/Lcat/h)	1083	1083	1083
HAC (g/Lcat/h)	170	170	170
H ₂ O (g/Lcat/h)	40	40	40
进料接触时间 [1/GHSV] (秒)	4	4	4
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O mole%	88.4/6.5/5.1	88.4/6.5/5.1	92.3/6.7/1.0
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O wt% 比	83.7/13.2/3.1	83.7/13.2/3.1	86/13.4/0.6
C ₂ H ₄ /HAC 摩尔比	13.6	13.6	13.6

产品分析 (表5续)

产品/分析	操作14	操作15	操作16
乙烯转化率	6.6	7.6	6.3
HAC 转化率	86	85	83
产品选择性 (wt%)			
EtAc	73.4	74.0	73.2
EtOH	3.7	3.7	3.5
DEE	22.0	21.5	22.9
乙醛	0.0	0.0	0.0
齐聚物	0.6	0.7	0.5
其它	0.2	0.1	0.0
EtAc产率	63	63	60
EtAc STY (g/Lcat/h)	219	221	224
碳平衡 (mol%)	106	104	105
氧平衡 (mol%)	103	101	95
质量平衡	105	104	104
回收水 (%)	40	40	36

表6

操作条件: (在进料中加水, 5摩尔%) 使用催化剂

参数	操作 17	操作18	操作19
HOS	160.5-163.5	208.5-211.5	285.5-288.5
温度(°C) 使用的床 (T/M/B)	180 179.2/190/184.1	180 179.3/190/184.3	180 179.3/190/184.2
压力(KPa)	1000	1000	1000
总进料 GHSV/h (α STP)	980	980	980
C ₂ H ₄ GHSV/h	866	866	866
HAC GHSV/h	64	64	64
H ₂ O GHSV/h	50	50	50
C ₂ H ₄ (g/Lcat/h)	1083	1083	1083
HAC (g/Lcat/h)	170	170	170
H ₂ O (g/Lcat/h)	40	40	40
进料接触时间 [1/GHSV] (秒)	4	4	4
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O 摩尔% 比	88.4/6.5/5.1	88.4/6.5/5.1	88.4/6.5/5.1
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O wt %比	83.7/13.2/3.1	83.7/13.2/3.1	83.7/13.2/3.1
C ₂ H ₄ /HAC 摩尔比	13.6	13.6	13.6

产品分析 (表6续)

产品/分析	操作17	操作18	操作19
乙烯转化率	8.8	8.7	8.4
HAC 转化率	85	86	88
产品选择性 (wt%)			
EtAc	73.2	73.0	73.7
EtOH	3.6	3.9	3.7
DEE	22.6	22.6	22.1
乙醛	0.0	0.0	0.0
齐聚物	0.5	0.5	0.5
其它	0.1	0.1	0.1
EtAc产率	62	63	65
EtAc STY (g/Lcat/h)	217	217	225
碳平衡 (mol%)	104	104	105
氧平衡 (mol%)	103	103	103
质量平衡	103	104	104
回收水 (%)	40	41	38

表 7

操作条件: (在进料加水5摩尔%) 使用催化剂3

参数	操作 20	操作21 ⁻	操作22 ⁻
HOS	375.5-378.5	448.5-451.5	472.5-475.5
温度(°C) 使用的床 (T/M/B)	180 179.3/190/184.4	180 179.3/186.5/183.4	180 179.3/186.5/183.4
压力(KPa)	1000	1000	1000
总进料 GHSV/h (α STP)	980	980	980
C ₂ H ₄ GHSV/h	866	866	866
HAC GHSV/h	64	64	64
H ₂ O GHSV/h	50	50	50
DEEGHSV/h	0	0	0
C ₂ H ₄ (g/Lcat/h)	1083	1083	1083
HAC (g/Lcat/h)	170	170	170
H ₂ O (g/Lcat/h)	40	40	40
DEE (g/Lcat/h)	0	71	71
进料接触时间 [1/GHSV] (秒)	3.7	3.6	3.6
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O mole% 比	88.4/6.5/5.1 §	86.5/6.4/5/2.1	86.5/6.4/2.1
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O wt% 比	83.7/13.2/3.1 §	79.4/12.5/2.9/5.2	79.4/12.5/2.9/5.2
C ₂ H ₄ /HAC 摩尔比	13.6	13.6	13.6

* 另外共进料2摩尔% DEE

§ - 在操作中不使用二乙基醚

产品分析 (表7续)

产品/分析	操作20	操作21	操作22
乙烯转化率	8.7	2.7	2.4
HAC 转化率	85	81	80
产品选择性 (wt%)			
EtAc	74.1	71.9	70.8
EtOH	3.6	5.0	5.4
DEE	21.6	22.9	23.3
乙醛	0.0	0.0	0.0
齐聚物	0.5	0.2	0.5
其它	0.1	0.0	0.0
EtAc产率	63	59	57
EtAc STY (g/Lcat/h)	226	226	222
碳平衡 (mol%)	103	105	105
氧平衡 (mol%)	98	101	98
质量平衡	102	105	104
回收水 (%)	38	60	63

表8

操作条件: (在进料中加5摩尔%水和2摩尔%DEE) 使用催化剂3

参数	操作 23	操作24
HOS	479.5-500.5	544.5-547.5
温度(°C) 使用的床 (T/M/B)	180 179.3/186.5/183.4	180 179.4/187/183.4
压力(KPa)	1000	1000
总进料 GHSV/h (α STP)	1001	1001
C ₂ H ₄ GHSV/h	866	866
HAC GHSV/h	64	64
H ₂ O GHSV/h	50	50
DEEGHSV/h	21	21
C ₂ H ₄ (g/Lcat/h)	1083	1083
HAC (g/Lcat/h)	170	170
H ₂ O (g/Lcat/h)	40	40
DEE (g/Lcat/h)	71	71
进料接触时间 [1/GHSV] (秒)	3.6	3.6
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O 摩尔% 比	86.5/6.4/5/2.1	86.5/6.4/5/2.1
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O wt% 比	79.4/12/5/2.9/5.2	79.4/12.5/2.9/5.2
C ₂ H ₄ /HAC 摩尔比	13.6	13.6

产品分析 (表8续)

产品/分析	操作23	操作24
乙烯转化率	1.4	1.3
HAC C 转化率	84	82
产品选择性 (wt%)		
EtAc	70.6	71.1
EtOH	5.1	5.2
DEE	23.9	23.5
乙醛	0.0	0.0
齐聚物	0.3	0.3
其它	0.0	0.0
EtAc 产率	59	58
EtAc STY (g/Lcat/h)	226	224
碳平衡 (mol%)	107	106
氧平衡 (mol%)	103	99
质量平衡	106	105
回收水 (%)	61	63

表9

液体产物数据			
GCMS			
180°C, 1000KPa (10barg), 乙烯/乙酸=14			
有机物 (wt%)	操作号		
	7	17	23
水 (进料中, 摩尔%)	1	5	5 (+2%DEE)
乙酸 (未反应原料)	52.3	21.2	16.3
乙酸乙酯	46.5	67.3	69
二乙基醚	0.05	3	3.3
乙醇	0.65	7.8	11
乙醛	0.002	0.04	0.009
C6齐聚物	0.0015	0	0
C8齐聚物	0.0055	0	0
杂氧化物	0.0065	0	0
芳烃	0.045	0	0
未知物	0.11	0.01	0
平衡: 其它 (烃及含氧化合物)			

实施例2:

催化剂制备:

催化剂4:

将12-钨磷酸 [$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$] (175g) 溶于蒸馏水 (250ml) 中。将硝酸锂 [$\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] (0.652g) 溶于蒸馏水 (~5ml) 中。将硝酸锂溶液滴加到钨磷酸溶液中形成溶液“A”。

将溶液“A”加入丸状二氧化硅载体 (Grace 1371级, 1-3mm, 99.5g, exWR (Grace)) 中并让其浸渍24小时, 不时地搅拌, 以使二氧化硅浸渍钨磷酸催化剂。此后, 离心和过滤掉过量的溶液“A”。得到的催化剂浸渍的载体在流动的氮气中首先于150°C干燥3小时然后上升至200°C并于此温度下进行5小时干燥。由此得到的载体催化剂在干燥器中冷却并再称重。得到的载体催化剂最终重量为164.4g, 净催化剂负载量为64.9g, 化学式为 $\text{Li}_{0.1}\text{H}_{2.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, 相应的负载量为255g/L。

催化剂5

丸状二氧化硅载体 (Grace 1371级, 1-3mm, 70g, ex WR Grace) 浸渍在12-钨硅酸 [$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$] (65.53g溶于蒸馏水) 溶液中24小时, 间歇地搅拌, 以使载体浸渍催化剂。此后通过离心和过滤除去过量的钨硅酸溶液。得到的催化剂浸渍的载体在流动的氮气流中于120°C干燥过夜。经干燥的由此得到的载体催化剂在干燥器中冷却, 具有的最终重量为86.2g, 净催化剂负载量16.2g, 化学式为 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, 相应的负载量为92g/l。

以上催化剂用于用乙酸酯化乙烯。每种催化剂相对的使用量, 进行酯化反应的催化床的大小和长度如下:

参数	催化剂4	催化剂5
体积 (cm ³)	25	25
重量 (g)	15.5	11.2-11.4
粒度 (mm)	1-2	1-2(表11)& 0.5-1(表12, 13 和14)
床长度	8.5	8.75

表10
(催化剂 4-15.5g)

操作条件:

参数	操作 25	操作26	操作27
HOS	1-3	19-21	25-27
温度(°C) 使用的床 (T/M/B)	170 173.5/170.5	170 172/-/169	170 172/-/169
压力(KPa)	1000	1000	1000
总进料 GHSV/h (α STP)	979	979	979
C ₂ H ₄ GHSV/h	905	905	905
HAC GHSV/h	65	65	65
H ₂ O GHSV/h	9	9	9
C ₂ H ₄ (g/Lcat/h)	1131	1131	1131
HAC (g/Lcat/h)	173	173	173
H ₂ O (g/Lcat/h)	8	8	8
进料接触时间[1/GHSV] (秒)	4	4	4
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O 摩尔% 比	92.4/6.6/1.0	92.4/6.6/1.0	92.4/6.6/1.0
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O wt% 比	86.2/13.2/0.6	86.2/13.2/0.6	86.2/13.2/0.6
C ₂ H ₄ /HAC 摩尔比	14.0	14.0	14.0

产品分析 (表10续)

产品/分析	操作25	操作26	操作27
HOS	51	47	45
产品选择性 (wt%)			
EtAc	89.7	98.0	97.7
EtOH	0.5	0.5	0.4
DEE	0.9	0.7	1.0
乙醛	0.0	0.0	0.0
齐聚物	7.0	0.4	0.7
其它	1.90	0.49	0.26
EtAc 产率	45	46	44
EtAc STY (g/Lcat/h)	128	122	118
碳平衡 (mol%)	102	102	105
氧平衡 (mol%)	86	89	100
质量平衡	101	101	104
回收水 (%)	90	70	81

表11
(催化剂 5-13.3g)

操作条件:

参数	操作 28	操作29	操作30
HOS	1-2	17-20	21-24
温度 (°C) 使用的床 (T/M/B)	170 176/174	170 173/-/170	170 173/-/170
压力 (KPa)	1000	1000	1000
总进料 GHSV/h (α STP)	980	980	980
C ₂ H ₄ GHSV/h	905	905	905
HAC GHSV/h	66	66	66
H ₂ O GHSV/h	9	9	9
C ₂ H ₄ (g/Lcat/h)	1131	1131	1131
HAC (g/Lcat/h)	177	177	177
H ₂ O (g/Lcat/h)	8	8	8
进料接触时间 [1/GHSV] (秒)	4	4	4
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O 摩尔% 比	92.3/6.7/1.0	92.3/6.7/1.0	92.4/6.6/1.0
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O wt% 比	85.9/13.5/0.6	85.9/13.5/0.6	86.2/13.2/0.6
C ₂ H ₄ /HAC 摩尔比	13.7	13.7	13.7

产品分析 (表11续)

产品/分析	操作28	操作29	操作30
HAC 转化率	62	66	64
产品选择性 (wt%)			
EtAc	86.0	97.3	97.6
EtOH	2.4	0.4	0.4
DEE	3.3	1.8	1.4
乙醛	0.0	0.0	0.0
齐聚物	2.4	0.3	0.6
其它	5.9	0.1	0.1
EtAc产率	53	65	62
EtAc STY (g/Lcat/h)	151	180	171
碳平衡 (mol%)	101	104	105
氧平衡 (mol%)	98	95	99
质量平衡	101	103	105
回收水 (%)	70	69	67

表12
(催化剂 5-11.2g)

操作条件:

参数	操作 31	操作32	操作33
HOS	19.25-22.5	23-26	43.25-45.25
温度(°C) 使用的床 (T/M/B)	170 172.5/176/-	170 172.5/175.5/-	180 182/187/-
压力(KPa)	1000	1000	1000
总进料 GHSV/h (@ STP)	980	980	980
C ₂ H ₄ GHSV/h	905	905	905
HAC GHSV/h	66	66	66
H ₂ O GHSV/h	9	9	9
C ₂ H ₄ (g/Lcat/h)	1131	1131	1131
HAC (g/Lcat/h)	177	177	177
H ₂ O (g/Lcat/h)	8	8	8
进料接触时间 [1/GHSV] (秒)	4	4	4
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O 摩尔% 比	92.3/6.7/1.0	92.3/6.7/1.0	92.3/6.7/1.0
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O wt% 比	86/13.4/0.6	86/13.4/0.6	86/13.4/0.6
C ₂ H ₄ /HAC 摩尔比	13.7	13.7	13.7

产品分析 (表12续)

产品/分析	操作31	操作32	操作33
HAC 转化率	72	72	82
产品选择性 (wt%)			
EtAc	96.0	94.4	94.9
EtOH	0.5	0.5	0.7
DEE	2.9	2.7	3.3
乙醛	0.0	0.0	0.0
齐聚物	0.4	1.6	0.7
其它	0.2	0.7	0.3
EtAc 产率	69	68	78
EtAc STY (g/Lcat/h)	203	194	210
碳平衡 (mol%)	101	103	108
氧平衡 (mol%)	91	97	104
质量平衡	100	103	108
回收水 (%)	47	48	48

表13
(催化剂 5-11.2g)

操作条件:

参数	操作 34	操作35	操作36
HOS	47-50	67.25-70.25	71-74
温度(°C) 使用的床 (T/M/B)	180 181.5/186.5/-	190 191.5/196/-	190 191.5/195.5/-
压力 (KPa)	1000	1000	1000
总进料 GHSV/h (α STP)	980	980	980
C ₂ H ₄ GHSV/h	905	905	905
HAC GHSV/h	66	66	66
H ₂ O GHSV/h	9	9	9
C ₂ H ₄ (g/Lcat/h)	1131	1131	1131
HAC (g/Lcat/h)	177	177	177
H ₂ O (g/Lcat/h)	8	8	8
进料接触时间 [1/GHSV] (秒)	4	4	4
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O 摩尔% 比	92.3/6.7/1.0	92.3/6.7/1.0	92.3/6.7/1.0
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O wt% 比	86/13.4/0.6	86/13.4/0.6	86/13.4/0.6
C ₂ H ₄ /HAC 摩尔比	13.7	13.7	13.7

产品分析 (表13续)

产品/分析	操作34	操作35	操作36
HAC 转化率	79	74	72
产品选择性 (wt%)			
EtAc	95.2	94.7	94.9
EtOH	0.7	0.7	0.7
DEE	3.2	2.8	2.2
乙醛	0.0	0.0	0.0
齐聚物	0.6	1.6	1.3
其它	0.2	0.3	0.8
EtAc 产率	75	70	68
EtAc STY (g/Lcat/h)	206	202	191
碳平衡 (mol%)	105	102	104
氧平衡 (mol%)	102	94	99
质量平衡	105	102	104
回收水 (%)	47	52	54

表14
(催化剂 5-11.4g)

操作条件:

参数	操作号37	操作号38	操作号39
HOS	19-22	44-47	68.75-71.75
温度(°C) 使用的床 (T/M/B)	180 181.5/186/182.5	180 181.5/185/182	180 181.3/184.5/181.2
压力(KPa)	1000	1000	1000
总进料 GHSV/h (@ STP)	980	980	980
C ₂ H ₄ GHSV/h	905	905	905
HAC GHSV/h	66	66	66
H ₂ O GHSV/h	9	9	9
C ₂ H ₄ (g/Lcat/h)	1131	1131	1131
HAC (g/Lcat/h)	177	177	177
H ₂ O (g/Lcat/h)	8	8	8
进料接触时间[1/GHSV] (秒)	4	4	4
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O 摩尔% 比	92.3/6.7/1.0	92.3/6.7/1.0	92.3/6.7/1.0
C ₂ H ₄ /HAC/H ₂ O wt% 比	86/13.4/0.6	86/13.4/0.6	86/13.4/0.6
C ₂ H ₄ /HAC 摩尔比	13.7	13.7	13.7

产品分析 (表14续)

产品/分析	操作37	操作38	操作39
HAC 转化率	71	64	60
产品选择性 (wt%)			
EtAc	95.9	97.2	97.8
EtOH	0.7	0.6	0.5
DEE	2.3	1.8	1.3
乙醛	0.0	0.0	0.0
齐聚物	0.8	0.3	0.3
其它	0.3	0.1	0.0
EtAc产率	68	63	59
EtAc STY (g/Lcat/h)	194	183	164
碳平衡 (mol%)	100	100	100
氧平衡 (mol%)	94	89	93
质量平衡	100	99	99
回收水 (%)	53	56	62